

PAT-NO: JP02004008982A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004008982 A

TITLE: SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE PRODUCTION METHOD AND
SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE PRODUCED BY THE SAME

PUBN-DATE: January 15, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SATO, KEIICHI	N/A
KUWAHATA, SUSUMU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI SOFTWARE ENG CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2002168109

APPL-DATE: June 10, 2002

INT-CL (IPC): B01J019/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a semiconductor nanoparticle production method designed to monodisperse particle diameters effectively when semiconductor nanoparticles are prepared by a reversed micelle method.

SOLUTION: This method comprises the steps of forming the semiconductor nanoparticles in a reaction field during micelling or reversed micelling and carrying out control of the particle diameters of the semiconductor nanoparticles by a size-selective photo-etching method. The reaction field during micelling or reversed micelling is also used as a field for dissolution of ions to be produced when the semiconductor nanoparticles are subjected to the size-selective photo-etching method. The size of the field for the dissolution of the ions is adjusted to control reactivity in the size-selective photo-etching method, and thus the control of the diameters of the semiconductor nanoparticles is carried out.

COPYRIGHT: (C) 2004, JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-8982

(P2004-8982A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl.⁷
B01J 19/00F1
B01J 19/00

N

テーマコード (参考)
4G075

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-168109 (P2002-168109)
(22) 出願日 平成14年6月10日 (2002.6.10)(71) 出願人 000233055
日立ソフトウェアエンジニアリング株式会
社
神奈川県横浜市鶴見区末広町一丁目1番4
3
(74) 代理人 100091096
弁理士 平木 祐輔
(74) 代理人 100102576
弁理士 渡辺 敏章
(74) 代理人 100103931
弁理士 関口 鶴彦
(72) 発明者 佐藤 恵一
神奈川県横浜市中区尾上町6丁目81番地
日立ソフトウェアエンジニアリング株式
会社内

最終頁に続く

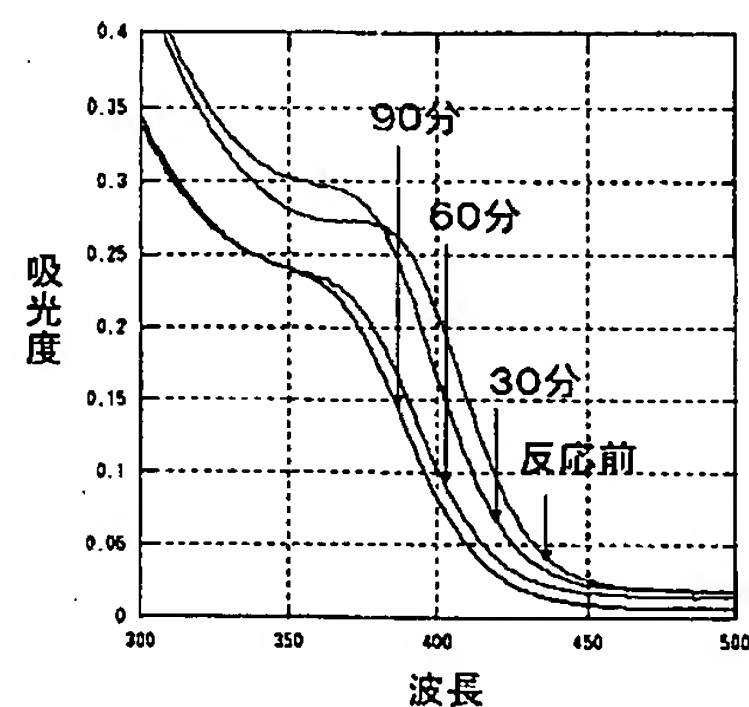
(54) 【発明の名称】 半導体ナノ粒子製造法及び該方法によって製造された半導体ナノ粒子

(57) 【要約】

【課題】 一般的に用いられてきた逆ミセル法による半導体ナノ粒子の調製は、粒径の単分散化を十分に行うことができておらず、更なる単分散化が必要であった。

【解決手段】 ミセル中または逆ミセル中の反応場において半導体ナノ粒子を形成する工程と、前記半導体ナノ粒子をサイズ選択光エッチング法を用いて粒径制御を行う工程を有し、前記ミセル中の反応場または逆ミセル中の反応場が、前記半導体ナノ粒子をサイズ選択光エッチング法を行う際に産出されるイオンの溶解場を兼ねることを特徴とする半導体ナノ粒子製造方法。ここで、前記イオンの溶解場の大きさを調整して、サイズ選択光エッチング法の反応性を制御することにより、前記半導体ナノ粒子の粒径制御を行う。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項1】

ミセル中または逆ミセル中の反応場において半導体ナノ粒子を形成する工程と、前記半導体ナノ粒子をサイズ選択光エッチング法を用いて粒径制御を行う工程を有し、前記ミセル中の反応場または逆ミセル中の反応場が、前記半導体ナノ粒子をサイズ選択光エッチング法を行う際に産出されるイオンの溶解場を兼ねることを特徴とする半導体ナノ粒子製造方法。

【請求項2】

前記イオンの溶解場の大きさを調整して、サイズ選択光エッチング法の反応性を制御することにより、前記半導体ナノ粒子の粒径制御を行うことを特徴とする請求項1に記載の半導体ナノ粒子製造方法。 10

【請求項3】

前記イオンの溶解場の大きさは、イオンの溶解場となるミセル中の反応場または逆ミセル中の反応場またはベシクル（脂質二分子膜）の反応場に含有される水の量または水溶液の量によって調整されることを特徴とする請求項2に記載の半導体ナノ粒子製造方法。

【請求項4】

表面が修飾されていないバルクの半導体ナノ粒子を隔離し、前記隔離された半導体ナノ粒子にサイズ選択光エッチング法を行うことを特徴とする半導体ナノ粒子製造方法

【請求項5】

前記隔離手段が逆ミセル形成、ミセル形成、ベシクル（脂質二分子膜）形成、無機化合物または有機化合物からなる安定剤の添加のいずれかであることを特徴とする請求項4に記載の半導体ナノ粒子製造方法。 20

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の半導体ナノ粒子製造方法を用いて製造され、前記半導体ナノ粒子の粒径が直径10% rms未満の偏差を示すことを特徴とする半導体ナノ粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体ナノ粒子の製造法及び該方法によって製造された半導体ナノ粒子に関する。特に、波長幅の狭い蛍光を放出する単分散の半導体ナノ粒子の製造法及び該方法によって製造された半導体ナノ粒子に関する。 30

【0002】

【従来の技術】

粒径が10nm以下の半導体ナノ粒子は、バルク半導体結晶と分子との遷移領域に位置することから、いずれとも異なった物理化学特性を示す。このような領域では、量子サイズ効果の発現により、粒径の減少に伴って半導体ナノ粒子のエネルギーギャップが増大する。さらにこれに付随して、バルク半導体で見られたエネルギーバンドの縮退が解け軌道が離散化し、伝導帯下端が負側に、価電子帯上端が正側にシフトする。

【0003】

半導体ナノ粒子は、比較的半値全幅の狭いピークを持つスペクトルを示す。したがって、半導体ナノ粒子の粒径を制御することにより、さまざまな半値全幅の狭いスペクトルを示す試薬を創製することが可能となり、これにより、生体高分子検出およびイメージングなどにおいて、マルチカラーによる解析を可能とするものである。また、半導体ナノ粒子は、一般的に用いられている有機色素と比較して、耐久性が高く、ほとんど褪色しない。 40

【0004】

半導体ナノ粒子の製造方法は、CdおよびX（XはS、Se、Te）の前駆体を等モル量溶解することで簡単に調製することができる。これらは、CdSe、ZnS、ZnSe、HgS、HgSe、PbS、PbSe等における製造についても同様である。

【0005】

半導体ナノ粒子が注目されている所以は、半値全幅の狭い強い蛍光を発することを特徴と 50

するため、さまざまな蛍光色の創製が可能であり、将来の応用用途がほぼ無限に考えられるためである。しかし、前記方法により得られた半導体ナノ粒子は、広い粒径分布を示すため、半導体ナノ粒子の特性を十分に利用することができない。このため、調製直後の広い粒径分布を有する半導体ナノ粒子から、化学的手法を用いて粒径分離を精密に行い、特定の粒子サイズの半導体ナノ粒子のみを分離・抽出することで単分散化することが試みられている。これまでに、ナノ粒子の有する表面電荷が粒径によって変化することを利用した電気泳動分離法、粒径による保持時間の差を利用した排除クロマトグラフィー、粒子サイズの違いによる有機溶媒中への分散性の差を利用したサイズ選択沈殿法、金属カルコゲナイド半導体が溶存酸素下で光照射により酸化溶解することを利用し粒径の単分散化を行うサイズ選択光エッチング法などが報告されている。

10

【0006】

以上の製造方法に関しては、広い粒径分布をもつ半導体ナノ粒子を調整した後に粒径の制御、選別等を行う方法であるが、あらかじめ単分散化したナノ粒子を調製する方法として、両親媒性分子を利用した逆ミセル法が挙げられる。この方法は、非極性溶媒中に逆ミセルを形成させ、逆ミセル中を反応場とみなし、反応場の大きさを制御することにより、粒径のそろったナノ粒子を調製する方法である。この方法は、現在まで最も一般的に行われてきた方法であり、最も容易な粒径調製方法である。逆ミセル法による単分散を行った場合、その粒径分布は10数%程度となる。半導体ナノ粒子は励起光を当てることにより蛍光を発するが、この蛍光は、粒径により波長が決定される。すなわち、粒径分布が広ければ、半値全幅(FWHM)の狭い蛍光スペクトルを得ることができない。したがって、比較的単色蛍光を発する半導体ナノ粒子を調製するためには、さらに粒径分布を小さくする必要があった。

20

【0007】

一方、金属カルコゲナイド半導体が溶存酸素下で光照射により酸化溶解することを利用し粒径の単分散化を行うサイズ選択光エッチング法においては、現在まで、広い粒径分布を持つ半導体ナノ粒子を単分散化させる方法として用いられてきた。この方法は、粒径の選別等を行う必要がなく、バルク溶液中において単分散化を実現することが可能である。本方法により得られる半導体ナノ粒子は、波長476.5nmの波長の光を照射した場合、平均粒径3.2nm、標準偏差0.19nmであり、標準偏差が平均粒径の約6%と非常に狭い粒径分布を示す、きわめて単分散に近いものとなる。

30

【0008】

しかしながら、前者の半導体ナノ粒子の製造には安定剤の存在が必須であり、これと後者の単分散化を結びつけることには、一連の方法として困難であった。そこで、本発明は、単分散半導体ナノ粒子を製造するための一連の有効な製造法の開発を目的とする

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明の半導体ナノ粒子製造方法は、ミセル中または逆ミセル中の反応場において半導体ナノ粒子を形成する工程と、前記半導体ナノ粒子をサイズ選択光エッチング法を用いて粒径制御を行う工程を有し、前記ミセル中の反応場または逆ミセル中の反応場が、前記半導体ナノ粒子をサイズ選択光エッチング法を行う際に産出されるイオンの溶解場を兼ねることを特徴とする。

40

【0010】

ここで、「反応場」とは、溶媒中で材料化合物から半導体ナノ粒子が形成されるミセル中または逆ミセル中の反応領域を意味する。また、「溶解場」とは、サイズ選択光エッチング法を用いて粒径制御を行う際に半導体ナノ粒子が溶解することで産出されるイオン成分が溶解する領域を意味する。

【0011】

本発明においては、上記反応場と溶解場を一致させることで、ミセル法または逆ミセル法の長所と光エッチングの長所を組み合わせ一連の方法とすることにより、品質の高い半導体ナノ粒子を調製した。

50

また、本発明においては、前記イオンの溶解場の大きさを調整して、サイズ選択光エッチング法の反応性を制御することにより、前記半導体ナノ粒子の粒径制御を行うことが可能である。

【0012】

前記イオンの溶解場の大きさは、イオンの溶解場となるミセル中の反応場または逆ミセル中の反応場またはベシクル（脂質二分子膜）の反応場に含有される水の量または水溶液の量によって調整されることが可能である。

本発明は、上記のように半導体ナノ粒子の形成に連続してサイズ選択光エッチングを行う場合に限らず、予め形成されたバルクの半導体ナノ粒子を隔離し、前記隔離された半導体ナノ粒子にサイズ選択光エッチングを行う場合でも良い。即ち、本発明の別の半導体ナノ粒子製造方法は、表面が修飾されていないバルクの半導体ナノ粒子を隔離し、前記隔離された半導体ナノ粒子にサイズ選択光エッチングを行うことを特徴とする。

【0013】

ここで、前記隔離手段としては、逆ミセル形成、ミセル形成、ベシクル（脂質二分子膜）形成、無機化合物または有機化合物からなる安定剤の添加のいずれかであることが好ましい。

更に、本発明は、上記のいずれかに記載の半導体ナノ粒子製造方法を用いて製造され、前記半導体ナノ粒子の粒径が直径10% rms未満の偏差を示すことを特徴とする半導体ナノ粒子である。

【0014】

【発明の実施の形態】

まず、サイズ選択光エッチング法について述べる。半導体ナノ粒子の物理化学特性は、量子サイズ効果により粒径に依存して現れる。したがって、この状態では物性が平均化されてしまい、半導体ナノ粒子の特性を十分に発揮することができない。このため、調製直後の広い粒径分布を有する半導体ナノ粒子から、化学的手法を用いて粒径分離を精密に行い、特定の粒子サイズの半導体ナノ粒子のみを分離・抽出することで単分散化する必要がある。

【0015】

以上の作業を行う方法のひとつとして、サイズ選択光エッチング法が挙げられる。サイズ選択光エッチング法は、半導体ナノ粒子が量子サイズ効果により粒径減少に伴ってエネルギーギャップが増大すること、および金属カルコゲナイド半導体が溶存酸素下で光照射により酸化溶解することを利用しており、広い粒径分布を有する半導体ナノ粒子に、その吸収端の波長よりも短い波長の単色光を照射することで、粒径の大きな半導体ナノ粒子のみを選択的に光励起し溶解させ、より小さな半導体ナノ粒子へと粒径をそろえていく方法である。この過程において、溶液中の半導体ナノ粒子は単分散化し、照射した単色光および半導体ナノ粒子の粒径に応じた半値全幅の狭いスペクトルを示すバンドギャップ蛍光を持つようになる。

【0016】

ところで、半導体ナノ粒子は、その体積に対する表面積の割合が極めて大きく、非常に凝集しやすい状態にある。したがって半導体ナノ粒子を安定に存在させるためには、粒子同士の衝突・融合を防ぐための施策が必要になる。これまでにさまざまな方法が考案されており、大別すると、固体マトリクスおよび高分子マトリクス中への取り込みによる半導体ナノ粒子同士の物理的隔離と、粒子表面の金属イオンサイトをこれと高い作形成能を有する低分子有機物で化学修飾することによる粒子表面の不活性化になる。本方法では、逆ミセルを利用し、隔離手段として用いることにした。

【0017】

逆ミセル法は、無極性溶媒中において両親媒性分子が形成する逆ミセル中において反応が行われる。また、逆ミセル中にある半導体ナノ粒子は、表面がそのまま露出しているため、半導体ナノ粒子表面に対して修飾を行う上で非常に好ましい。ところで、逆ミセル法により調製された半導体ナノ粒子は、反応逆ミセル場の大きさが小さければ単分散化した半

導体ナノ粒子を得ることが可能であるが、反応逆ミセル場の大きさが大きくなればなるほど分散が大きくなる。したがって、比較的単色蛍光を発する半導体ナノ粒子を調製するためには、さらに粒径分布を小さくする必要がある。

【0018】

本発明においては、逆ミセル反応場中においてサイズ選択光エッチング法を行うことで、半導体ナノ粒子表面を露出させた状態において粒径制御を行い、より単分散化された半導体ナノ粒子を得ることが出来る。

【0019】

同様に、ミセル反応場を用いる場合にも、半導体ナノ粒子表面を露出させた状態において粒径制御を行い、より単分散化された半導体ナノ粒子を得ることが出来る。更に、予め調製された半導体ナノ粒子を隔離することにより、半導体ナノ粒子表面を露出させた状態において粒径制御を行い、より単分散化された半導体ナノ粒子を得ることが出来る。

以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明する。

【0020】

実施例 1

まず、 200 cm^3 の n -ヘプタンにスルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム (AOT) 14 g と超純水 4 cm^3 を加え、40分間攪拌を行うことにより、AOTの逆ミセル溶液を調製した。これを 100 cm^3 ずつに二分した。一方には、 $1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CdCl_2 水溶液 0.4 cm^3 を、もう一方には、 $1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2S 水溶液 0.4 cm^3 を加え、いずれも均一になるまで攪拌を行った。その後、両者を混合し、さらに1時間攪拌を行うことで、CdSナノ粒子の逆ミセルコロイド溶液を作製した。この溶液に、 $250\text{ }\mu\text{M}$ メチルピオロゲン水溶液を 1.2 ml 加え、数時間攪拌を行ったあと、単色光による照射を行い、サイズ選択光エッチング法を行った。

【0021】

このときの吸光特性の経時変化を、図1に示す。これにより、逆ミセル場中においても、光エッチングが進行していることが確認された。こうして作成された半導体ナノ粒子逆ミセル溶液を、表面安定化のために、この溶液中に3-メルカプトプロピオン酸を加え、一晚攪拌を行った。これまでの作業で、カルボキシル基が表面に露出した単分散半導体ナノ粒子を作成することができた。この溶液から半導体ナノ粒子を単離するため、この溶液を遠沈管に分注し、各々にいっぱいになるまでメタノールを加え、激しく攪拌させた。その後、遠心分離を行い、上清を捨て沈殿を回収した。さらに、得られた沈殿にヘプタンを加え、激しく攪拌させた後、遠心分離を行い、沈殿を回収し、得られた沈殿に、水とメタノールの混合溶液を加え、激しく攪拌させた後、遠心分離を行い、沈殿を回収するという操作を数回繰り返すことにより洗浄を行った。最終的に、得られた沈殿に飽和NaClを加えることで、水に可溶化させた。

【0022】

実施例 2

ところで、逆ミセル場中において光エッチングを行った場合、その進行速度は非常に遅い。その理由として、光エッチング反応によるイオンの溶解場が少ないことが挙げられる。そこで、逆ミセル反応場を大きくし、反応する1ミセルあたりの半導体ナノ粒子の前駆体量を減らすことにより、逆ミセル中にイオンの溶解場を形成した。

【0023】

まず、 200 cm^3 の n -ヘプタンにスルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム (AOT) 14 g と超純水 4.5 cm^3 を加え、40分間攪拌を行うことにより、AOTの逆ミセル溶液を調製した。これを 100 cm^3 ずつに二分した。一方には、 $1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CdCl_2 水溶液 0.4 cm^3 を、もう一方には、 $1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2S 水溶液 0.4 cm^3 を加え、いずれも均一になるまで攪拌を行った。その後、両者を混合し、さらに1時間攪拌を行うことで、CdSナノ粒子の逆ミセルコロイド溶液を作製した。この溶液に、 $250\text{ }\mu\text{M}$ メチルピオロゲン水溶液を 1.7 ml 加え、数時間攪拌を行ったあと、単色光による照射を行い、サイズ選択光エッチング法を行った。

【0024】

このときの吸光特性の経時変化を、図2に示す。こうして作成された半導体ナノ粒子逆ミセル溶液を、表面安定化のために、この溶液中に3-メルカプトプロピオン酸を加え、一晚攪拌を行った。これまでの作業で、カルボキシル基が表面に露出した単分散半導体ナノ粒子を作成することができた。この溶液から半導体ナノ粒子を単離するため、この溶液を遠沈管に分注し、各々にいっぱいになるまでメタノールを加え、激しく攪拌させた。その後、遠心分離を行い、上清を捨て沈殿を回収した。さらに、得られた沈殿にヘプタンを加え、激しく攪拌させた後、遠心分離を行い、沈殿を回収し、得られた沈殿に、水とメタノールの混合溶液を加え、激しく攪拌させた後、遠心分離を行い、沈殿を回収するという操作を数回繰り返すことにより洗浄を行った。最終的に、得られた沈殿に飽和NaClを加えることで、水に可溶化させた。 10

【0025】

実施例1の方法と実施例2の方法を比較した場合、実施例2の方法のほうが溶解速度および溶解量が大きい。すなわち、イオンの溶解場を制御することで、反応量および反応速度を制御することが可能となる。言い換えれば、実施例1の方法は粒径の微調整を行う目的で、実施例2の方法は、粒径の制御および単分散化を図る目的で利用することができる。

【0026】

上記実施例では、半導体ナノ粒子を逆ミセル法によって調製したが、本発明はこれに限られず、ミセル法によって半導体ナノ粒子を調製する場合や、予め調製されたバルクの半導体ナノ粒子を、逆ミセル形成、ミセル形成、ベシクル（脂質二分子膜）形成、無機化合物または有機化合物からなる安定剤の添加のいずれかの手段を用いて隔離し、前記隔離された半導体ナノ粒子にサイズ選択光エッチングを行う場合においても同様の結果を得ることができる。 20

【0027】

【発明の効果】

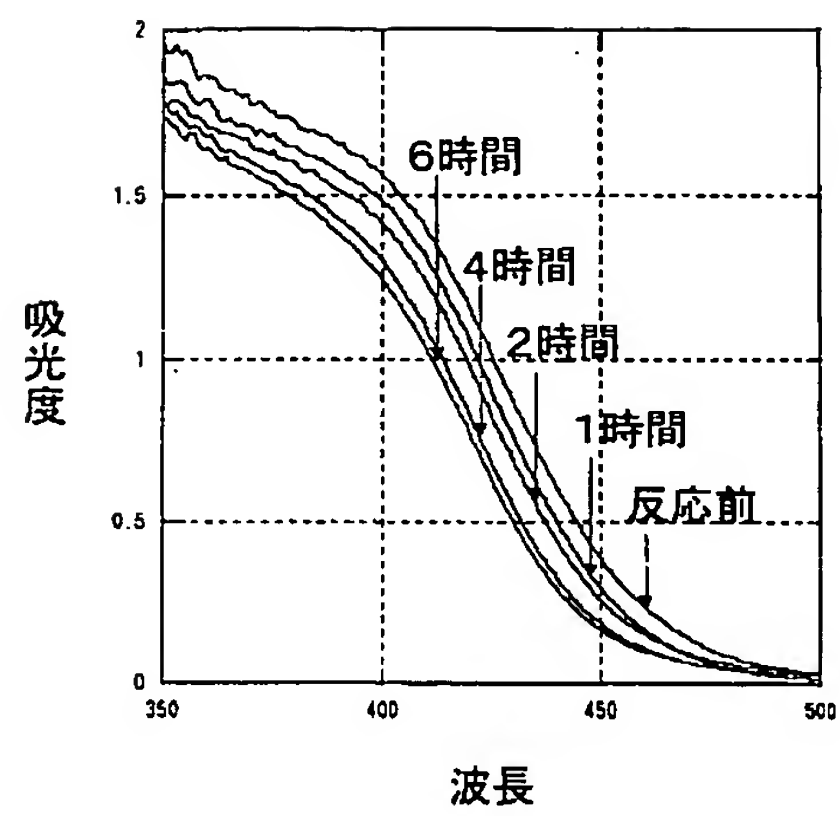
半導体ナノ粒子のサイズ選択光エッチング法を用いた粒径制御を半導体ナノ粒子表面が露出した状態で行うことができるようになったことで、半導体ナノ粒子表面への修飾が効率よく行うことが可能となった。

【図面の簡単な説明】

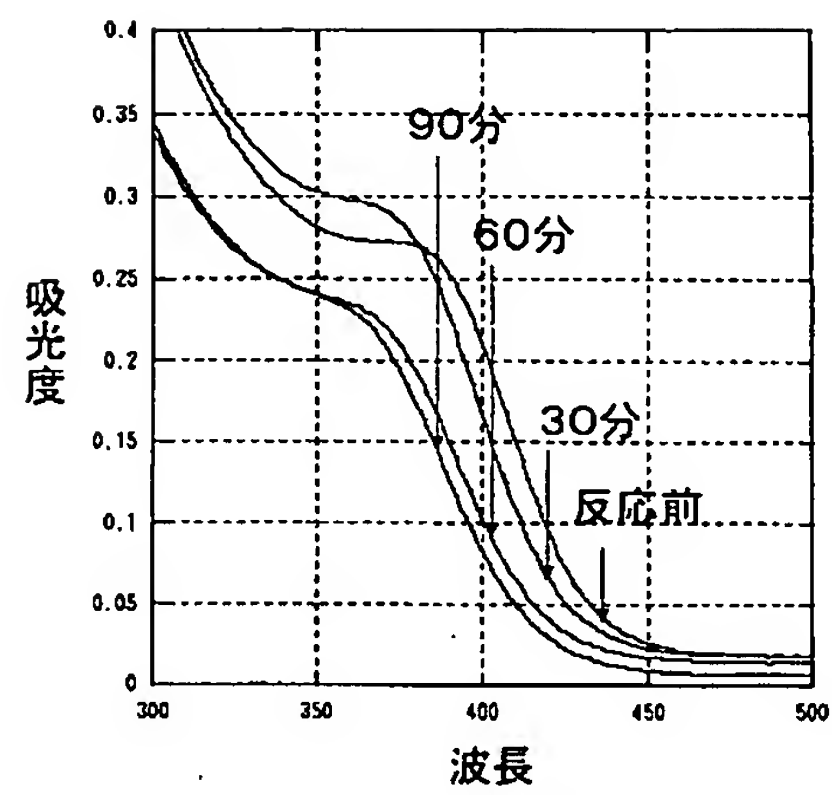
【図1】逆ミセル中におけるサイズ選択光エッチング法による吸収スペクトルの経時変化を示す。 30

【図2】溶解場を大きくした逆ミセル中におけるサイズ選択光エッチング法による吸収スペクトルの経時変化を示す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 桑畑 進

大阪府吹田市山田丘 2 - 1 大阪大学大学院工学研究科内

Fターム(参考) 4G075 AA27 BA06 BB03 BB05 BB08 BC06 CA32